

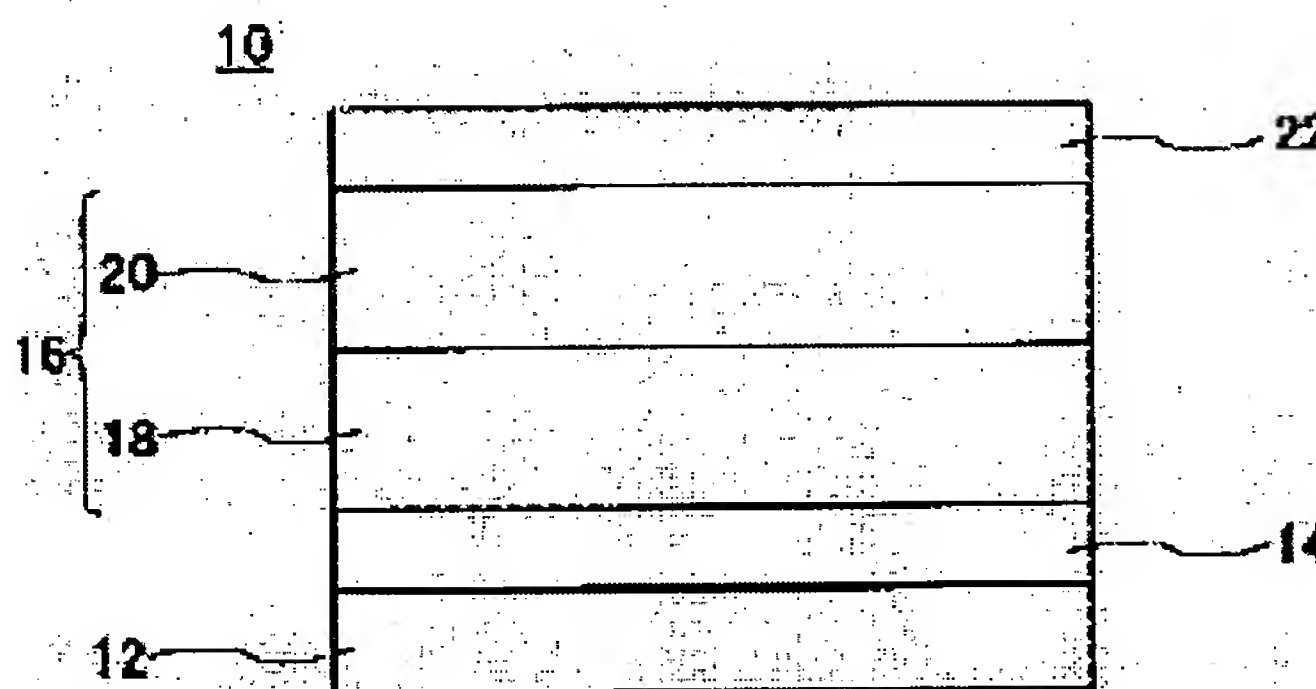
**JP2003158254****Publication number:** JP2003158254**Publication date:** 2003-05-30**Inventor:****Applicant:****Classification:**

**- international:** H01L27/146; H01L31/08; H01L51/00; H01L51/05;  
H01L51/10; H01L51/42; H01L27/146; H01L31/08;  
H01L51/00; H01L51/05; H01L51/42; (IPC1-7):  
H01L27/146; H01L31/08; H01L51/00; H01L51/10

**- european:****Application number:** JP20010358220 20011122**Priority number(s):** JP20010358220 20011122**Report a data error here****Abstract of JP2003158254**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a photoconductive film having high optical sensitivity and a small lightweight solid-state image pickup device equipped with the same.

**SOLUTION:** A photoconductive film 10 is of two-layered structure composed of a board 12, an electrode layer 14, a photosensitive layer 16 composed of a first organic layer 18 and a second organic layer 20, and an electrode layer 22. The first organic layer 18 is made of donor-type organic material, and the second organic layer 20 is made of acceptor-type organic material. When a voltage is applied between the electrode layers 14 and 22, light absorption occurs in a contacting area between the organic layers 18 and 20 to produce electron-hole pairs in the photoconductive film 10. Electrons are quickly moved to the acceptor-type organic material, and holes are quickly moved to the donor-type organic material respectively, by which a so-called photo-excited charge separation phenomenon occurs to generate a large photocurrent.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
H 0 1 L 27/146		H 0 1 L 27/14	C 4 M 1 1 8
31/08		29/28	5 F 0 8 8
51/00		31/08	T
51/10			

審査請求 未請求 請求項の数5 O L （全 8 頁）

(21)出願番号	特願2001－358220(P2001－358220)	(71)出願人	000004352 日本放送協会 東京都渋谷区神南2丁目2番1号
(22)出願日	平成13年11月22日(2001. 11. 22)	(72)発明者	相原 聡 東京都世田谷区砧一丁目10番11号 日本放 送協会 放送技術研究所内
		(72)発明者	斎藤 信雄 東京都世田谷区砧一丁目10番11号 日本放 送協会 放送技術研究所内
		(74)代理人	100070150 弁理士 伊東 忠彦

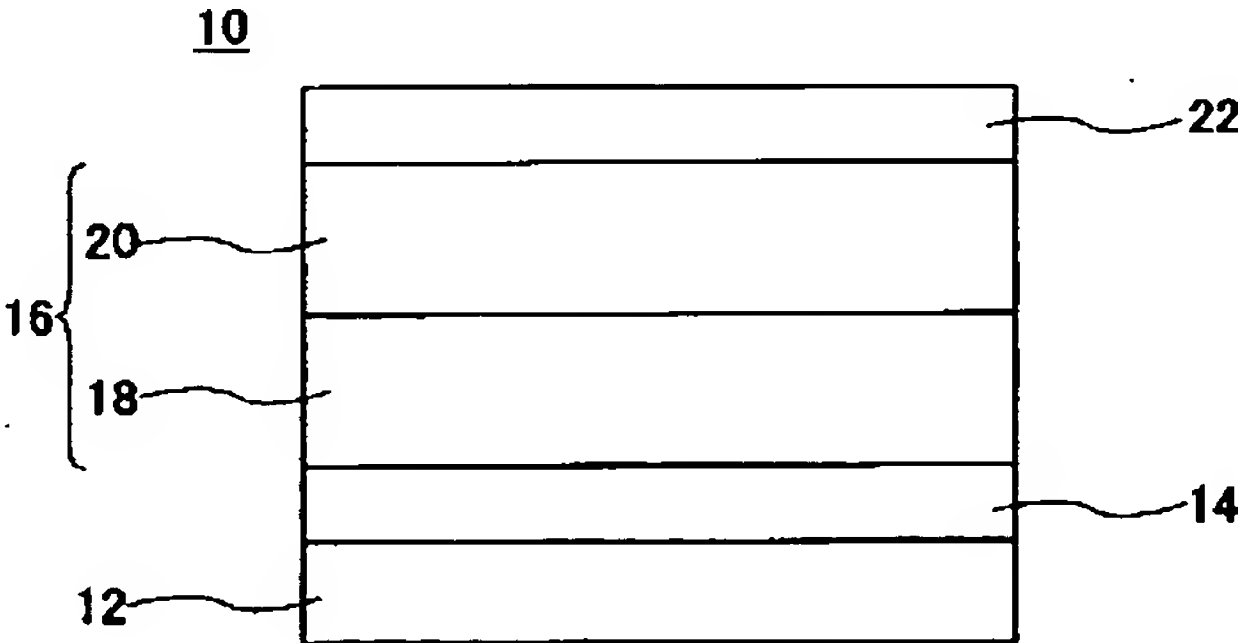
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光導電膜および固体撮像装置

(57)【要約】

【課題】 光感度の高い光導電膜およびこの光導電膜を有する小型軽量の固体撮像装置を提供する。

【解決手段】 光導電膜10は、基板12、電極層14、感光層16として第1の有機層18および第2の有機層20ならびに電極層22が設けられた2層積層型である。第1の有機層18および第2の有機層20は、第1の有機層18がドナー性有機材料で形成され、第2の有機層20がアクセプター性有機材料で形成される。光導電膜10は、電極層14、22間に電圧を印加した状態において、ドナー性有機材料およびアクセプター性有機材料の接触面で光吸収を生じることにより電子正孔対を生じ、電子がアクセプター性有機材料へ、正孔がドナー性有機材料へそれぞれ速やかに移動する、所謂光励起電荷分離現象を生じ、大きな光電流を発生する。



(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 1対の電極層間にドナー性有機材料の層およびアクセプター性有機材料の層の積層構造からなる感光層を有することを特徴とする光導電膜。

【請求項2】 1対の電極層間にドナー性有機材料およびアクセプター性有機材料の分散構造からなる感光層を有することを特徴とする光導電膜。

【請求項3】 前記ドナー性有機材料およびアクセプター性有機材料のうちの少なくともいずれか一方に有機色素をさらに添加してなることを特徴とする請求項1または2に記載の光導電膜。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1項に記載の光導電膜を有することを特徴とする固体撮像装置。

【請求項5】 請求項1または2に記載の光導電膜を複数有し、各光導電膜の前記ドナー性有機材料および前記アクセプター性有機材料のうちの少なくともいずれか一方に光導電膜ごとに異なる吸収波長を持つ異なる種類の有機色素をさらに添加してなり、各光導電膜が一体化された単板構造を有することを特徴とする固体撮像装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光導電膜および光導電膜を有する固体撮像装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】光導電膜は、例えば光センサ等に広く利用され、特に、テレビカメラ等の撮像装置（固体撮像装置）の受光素子（固体撮像素子）として好適に用いられている。撮像装置の受光素子として用いられる光導電膜の材料としては、Si膜やa-Se膜等の無機材料の膜が主に用いられている。

【0003】これら無機材料の膜を用いた従来の光導電膜は、光導電特性に対して急峻な波長依存性を持たない。このため、光導電膜を用いた撮像装置は、入射光を赤、緑、青の三原色に分解するプリズムと、プリズムの後段に配置される3枚の光導電膜とを備えた3板構造のものが主流となっている。

【0004】しかしながら、この3板式構造の撮像装置は、構造上、寸法および重量がともに大きくなることを避けることができない。

【0005】撮像装置の小型軽量化を実現するには、分光プリズムを設ける必要がなく、受光素子が1枚である単板構造のものが望まれ、例えば、単板受光素子に赤、緑、青のフィルタを配置した構造の撮像装置が検討されている。

【0006】ところが、上記の単板受光素子を有する撮像装置は、空間的な分解能が低く、また、色再現性が良好でない等の課題がある。

【0007】上記したように、これらの撮像装置は、い

2

ずれも光導電膜の材料として無機材料を用いるものであるが、これに対して光導電膜の材料として有機材料を用いることも検討されている。

【0008】有機材料は、種類および特性が多様であり、また、加工形状の自由度が大きい等の利点を有するため、次世代の機能性材料として盛んに研究開発が行われている。

【0009】有機材料を用いた受光素子として、例えばペリレン顔料を金電極で挟んだ構造の素子について、金電極とペリレン顔料との界面の不均一性に起因する電流注入により光電流量子効率が10,000に増倍することが報告されている（アプライドフィジックスレター第64巻、187頁、1994年）。

【0010】一方、上記の電流注入現象を用いない受光素子（以下、電流阻止タイプの受光素子という。）についても検討されており、この場合、構造上、応答速度が速いという利点がある。

## 【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記した有機材料を光導電膜に用いた従来の受光素子のうち、前者の電流注入タイプの受光素子は、増倍現象を発現するのに数十秒～数分の応答時間を要するため、高速の光センサ、特に撮像素子には不向きである。また、応答時間を犠牲にすると、十分な増倍現象を発現することができず、十分な光感度（感度）を得ることができない。

【0012】また、後者の電流阻止タイプの受光素子は、電極からの電荷注入が不足し、また、一定の確率で膜内で生じた電子正孔対が分離することなく再結合してしまうため、光照射によって生じた電子または正孔が電流生成に寄与せず、このため光感度が低いという欠点がある。

【0013】本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであり、光感度の高い光導電膜を提供することを第1の目的とする。

【0014】また、本発明は、光感度の高い光導電膜を有し、小型軽量の固体撮像装置を提供することを第2の目的とする。

## 【0015】

【課題を解決するための手段】本発明に係る光導電膜は、1対の電極層間にドナー性有機材料の層およびアクセプター性有機材料の層の積層構造からなる感光層を有することを特徴とする。

【0016】積層構造は、ドナー性有機材料の層およびアクセプター性有機材料の層を各1層積層した2層構造であってもよく、この場合、第1の有機層および第2の有機層の積層順は問わない。また、積層構造は、この第1の有機層および第2の有機層からなる2層構造を1組とし、これを複数組積層した多層構造であってもよい。

【0017】これにより、膜内で光誘起電荷分離が促進されて感度が高く、特に固体撮像装置用に好適な光導電

50



(3)

3

膜を得ることができる。

【0018】また、本発明に係る光導電膜は、1対の電極層間にドナー性有機材料およびアクセプター性有機材料の分散構造からなる感光層を有するものであってもよい。このとき、ドナー性有機材料およびアクセプター性有機材料の分散均一性は高ければ高いほど好ましい。

【0019】また、本発明に係る光導電膜において、前記ドナー性有機材料およびアクセプター性有機材料のうちの少なくともいずれか一方に有機色素をさらに添加してなると、特定波長の光のみを吸収して光電流の発生する波長域が制御された、言い換えれば波長選択性を有する光導電膜を得ることができる。

【0020】また、本発明に係る固体撮像装置は、上記の光導電膜を有することを特徴とする。

【0021】これにより、上記本発明の光導電膜の効果を奏するとともに、特に分光プリズムを設ける必要のない固体撮像素子を得ることができ、固体撮像素子を備えた固体撮像装置の小型軽量化を図ることができる。

【0022】また、本発明に係る固体撮像装置は、上記の光導電膜を複数有し、各光導電膜の前記ドナー性有機材料および前記アクセプター性有機材料のうちの少なくともいずれか一方に光導電膜ごとに異なる吸収波長を持つ異なる種類の有機色素をさらに添加してなり、各光導電膜が一体化された単板構造を有することを特徴とする。

【0023】これにより、光導電膜が単板構造であり、また、分光プリズムを設ける必要のない固体撮像素子を得ることができ、固体撮像素子を備えたフルカラーの固体撮像装置の小型軽量化を図ることができる。

【0024】この場合、複数の光導電膜を並列に配列した状態で一体化してもよく、また、複数の光導電膜を積重ねて配列した状態で一体化してもよい。このとき、複数の光導電膜の配列順は問わない。

【0025】

【発明の実施の形態】本発明に係る光導電膜および固体撮像装置の好適な実施の形態（以下、本実施の形態例という。）について、図を参照して、以下に説明する。

【0026】まず、本実施の形態の第1の例に係る光導電膜について、図1を参照して説明する。

【0027】本実施の形態の第1の例に係る光導電膜10は、図1に示すように、基板12の上に電極層14が設けられ、電極層14の上に感光層16として第1の有機層18および第2の有機層20が積層され、さらに第2の有機層20の上に電極層22が設けられた2層積層型の光導電膜である。

【0028】基板12は、基板12の側から光を照射して用いるときは、透明性の高い材料を用いることが好ましく、このような材料としては、例えば、ガラス、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルフォン、ポリプロピレン等を挙げることができる。

4

一方、基板12の側から光を照射しないときは、基板12が透明性を有する必要はないため、基板12の材料として、上記のガラス等の材料のほかに、例えば、Si、Ge、GaAs等を用いることができる。

【0029】第1の有機層18および第2の有機層20は、例えば第1の有機層18がドナー性有機材料で形成され、第2の有機層20がアクセプター性有機材料で形成される。但し、第1の有機層18をアクセプター性有機材料で形成し、第2の有機層20をドナー性有機材料で形成してもよい。

【0030】ドナー性有機材料とは、主に正孔輸送性有機材料に代表され、電子を供与しやすい性質がある有機材料をいう。さらに詳しくは2つの有機材料を接触させて用いたときにイオン化ポテンシャルの小さい方の有機材料をいう。したがって、ドナー性有機材料は、電子供与性のある有機材料であればいずれの有機材料も使用可能であり、例えば、トリフェニルアミン類、ベンジジン類、ピラゾリン類、スチリルアミン類、ヒドラゾン類、トリフェニルメタン類、カルバゾール類、ポリシラン類、チオフェン類、フタロシアニン類、ポリアミン類等を用いることができる。なお、これに限らず、上記したように、アクセプター性有機材料として用いた有機材料よりもイオン化ポテンシャルの小さい有機材料であればドナー性有機材料として用いてよい。

【0031】アクセプター性有機材料とは、主に電子輸送性有機材料に代表され、電子を受容しやすい性質がある有機材料をいう。さらに詳しくは2つの有機材料を接触させて用いたときに電子親和力の大きい方の有機材料をいう。したがって、アクセプター性有機材料は、電子受容性のある有機材料であればいずれの有機材料も使用可能であり、例えば、ペリレン誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、トリアジン類、キノキサリン類、フェナンスロリン類、フラレン類、アルミニウムキノリン類等を用いることができる。なお、これに限らず、上記したように、ドナー性有機材料として用いた有機材料よりも電子親和力の大きな有機材料であればアクセプター性有機材料として用いてよい。

【0032】上記第1の有機層および第2の有機層の厚みは、いずれも、好ましくは5nm～10μmであり、より好ましくは10nm～5μmである。厚みが大きすぎると、光電流を得るために高電圧を印加する必要があるとともに層表面にひびを生じるおそれもあり、一方、厚みが小さすぎると、電極層14、22間の短絡を生じるおそれがある。

【0033】電極層14、22は、電極層14、22の側から光を照射するときは、透明性の高い材料を用いて形成することが好ましく、このような材料としては、例えば、インジウムスズ酸化物、インジウム酸化物、酸化スズ等を挙げることができる。一方、電極層14、22の側から光を照射しないときは、電極層14、22が透

50

(4)

5

明性を有する必要はないため、上記インジウムスズ酸化物等の材料のほかに、例えば、アルミニウム、バナジウム、金、銀、白金、鉄、コバルト、炭素、ニッケル、タングステン、パラジウム、マグネシウム、カルシウム、スズ、鉛、チタン、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン等の金属およびそれらの合金を電極層 14、22 の材料として用いることができる。

【0034】電極層 14、22 の厚みは、光の透過性を確保する場合は 20～100 nm 程度の厚みの半透明性を有するものが好ましく、また、光の透過性を確保する必要がない場合は、100～200 nm 程度の厚みがよい。

【0035】ここで、上記のように構成した本実施の形態の第 1 の例に係る光導電膜 10 の製造方法について説明する。

【0036】基板 12 は、一般的な方法により形成したものを適宜用いることができる。

【0037】感光層 16 を構成する第 1 の有機膜 18 および第 2 の有機膜 20 は、いずれも以下の成膜方法によって形成する。

【0038】成膜方法として、スピコート法、バーコート法、キャスト法、ディップ法等の湿式法を用いることができ、また、真空蒸着法、多元有機分子線蒸着法、レーザアブレーション法、スパッタ法等の乾式法を用いることもできる。

【0039】湿式法の場合、有機材料として高分子材料を用いると、低分子材料を用いるときに比べて付着性等の成膜性に優れる点でより好適である。

【0040】また、湿式法の場合、溶媒は、有機材料が可溶な適宜の有機溶剤を用いることができる。このような有機溶剤としては、テトラヒドロフラン、トルエン、酢酸ブチル、モノクロロベンゼン、ジクロロメタン、クロロホルム、ヘキサン、シクロヘキサン、酢酸 2-エトキシエチル、酢酸エチルカルビトール、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、N-メチル-2-ピロドリン、酢酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、メタノール、エタノール、プロパノール、ジオキサン等を挙げることができる。但し、ドナー性有機材料およびアクセプター性有機材料の双方に可溶な溶剤は、第 1 の有機層 18 に第 2 の有機層 20 を積層するときに既に成膜した第 1 の有機層 18 を再溶解してしまうおそれがあるため、望ましくない。

【0041】乾式法の場合、蒸着速度は、好ましくは毎秒 0.05～5 nm 程度であり、より好ましくは毎秒 0.1～0.5 nm 程度である。

【0042】上記のように構成した本実施の形態の第 1 の例に係る光導電膜 10 は、電極層 14、22 間に電圧を印加した状態において、第 1 の有機層 18 と第 2 の有機層 20 との接合面、言い換えれば、ドナー性有機材料

6

およびアクセプター性有機材料の接触面で光吸収を生じることにより電子正孔対を生じ、電子がアクセプター性有機材料へ、正孔がドナー性有機材料へそれぞれ速やかに移動する、所謂光励起電荷分離現象を生じる。そして、この光励起電荷分離現象により、大きな光電流、言い換えれば高い光感度を得ることができる。

【0043】この場合、第 1 の有機層 18 および第 2 の有機層 20 に用いる材料として、単色光のみを吸収する有機材料を選択することで、固体撮像素子にこの導電膜を用いたときに単色画像を得ることができる。一方、第 1 の有機層 18 または第 2 の有機層 20 に用いる有機材料が透明である場合においても、第 1 の有機層 18 および第 2 の有機層 20 のうちのいずれか一方または両方に有機色素を添加することで、光電流の発生する波長域を制御することができる。

【0044】ここで、本実施の形態の第 1 の例に係る光導電膜 10 の変形例について説明する。

【0045】変形例の光導電膜は、本実施の形態の第 1 の例に係る光導電膜 10 の感光層 16 を構成する第 1 の有機層 18 および第 2 の有機層 20 のそれぞれに有機色素をさらに添加したものである。この場合、第 1 の有機層 18 および第 2 の有機層 20 のいずれか一方にのみ有機色素を添加してもよい。

【0046】有機色素は、可視域に光吸収のあるものであればよく、例えば、アクリジン系色素、クマリン系色素、シアニン系色素、スクエアリリウム、オキサジン系色素、キサンテン系色素等を用いることができる。有機色素の添加量は、光導電膜を構成する有機材料 100 質量部に対して 0.1～50 質量部程度が好ましい。

【0047】有機色素を添加した有機材料を湿式法で成膜する場合、有機材料として高分子材料を用いると、低分子材料を用いるときに比べて有機色素が均一に分散保持された膜を得ることができるため、より好ましい。

【0048】上記変形例の光導電膜は、添加した有機色素の光吸収波長域で光電流を発生し、固体撮像素子に光導電膜を用いた場合において、単色画像を得ることができる。

【0049】この場合、異なる光吸収波長域を有する有機色素を適宜選択することにより、所望の単色を得ることができる。

【0050】つぎに、本実施の形態の第 2 の例に係る光導電膜について、図 2 を参照して説明する。

【0051】本実施の形態の第 2 の例に係る光導電膜 24 は、図 2 に示すように、基本的な構成は本実施の形態の第 1 の例に係る光導電膜 10 と同様であるが、感光層 26 として第 1 の有機層 18 および第 2 の有機層 20 が繰り返す多層に積層された多層積層型である点が本実施の形態の第 1 の例に係る光導電膜 10 と相違する。光導電膜 24 において光導電膜 10 と同一の構成要素については光導電膜 10 と同一の参照符号を付すとともに重複す



(5)

7

る説明を省略する。

【0052】光導電膜24は、各層18、20の厚みがそれぞれ0.5～5nm程度である。また、光導電膜24は、第1の有機層18および第2の有機層20を1対としたときの各対の積層回数が、好ましくは2～100回程度であり、より好ましくは5～50回程度である。

【0053】本実施の形態の第2の例に係る光導電膜24は、発生した電荷が各層18、20間をトンネル現象によって容易に移動することができる厚みに各層18、20が形成されているため、速い応答速度を得ることができる。

【0054】つぎに、本実施の形態の第3の例に係る光導電膜について、図3を参照して説明する。

【0055】本実施の形態の第3の例に係る光導電膜28は、図3に示すように、基本的な構成は本実施の形態の第1の例に係る光導電膜10と同様であるが、感光層30がドナー性有機材料およびアクセプター性有機材料を1層中に分散して形成した分散型である。光導電膜28において光導電膜10と同一の構成要素については光導電膜10と同一の参照符号を付すとともに重複する説明を省略する。

【0056】光導電膜28は、基本的に光導電膜10と同様の成膜方法により形成することができる。但し、湿式法の場合、ドナー性有機材料およびアクセプター性有機材料の両方が可溶な有機溶媒を常に入手できるとは限らないため、そのようなときには、ドナー性有機材料およびアクセプター性有機材料のそれぞれを別々の溶剤に溶解した2液を混合して成膜する。また、乾式法の場合、ドナー性有機材料およびアクセプター性有機材料はそれぞれ別々の蒸着源やターゲットを用いる。このような多元蒸着法や多元ターゲット法を用いることにより、後述する感光層30のドナー性有機材料およびアクセプター性有機材料の配合比率を精密に制御することができる。

【0057】感光層30のドナー性有機材料およびアクセプター性有機材料の配合比率は、質量比で0.1：99.9～99.9～0.1の範囲内において適宜設定することができる。

【0058】なお、本実施の形態の第3の例に係る光導電膜28においても有機色素を添加した構成とすることができることは勿論である。

【0059】本実施の形態の第3の例に係る光導電膜28は、本実施の形態の第1の例に係る光導電膜10と同様の効果を得ることができる。

【0060】つぎに、本実施の形態の第4の例に係る光導電膜構造およびこの光導電膜構造を有する固体撮像装置について、図4を参照して説明する。

【0061】本実施の形態の第4の例に係る光導電膜構造32は、光導電膜の基本的な構成は本実施の形態の第3の例に係る光導電膜28と同様であるが、基板12の

8

上に、3つの光導電膜34、36、38が、光入射方向に対して並列に配列され、一体化された構造である点で、光導電膜28と相違する。なお、電極層14、22は透明材料または半透明材料で形成されている。

【0062】光導電膜構造32は、第1の光導電膜34が本実施の形態の第3の例に係る光導電膜28と同様の分散構造の感光層に例えば赤色系の有機色素としてフタロシアニン系色素が添加された感光層40を、第2の光導電膜36が分散構造の感光層に例えば緑色系の有機色素としてローダミン系色素が添加された感光層42を、第3の光導電膜38が分散構造の感光層に例えば青色系の有機色素としてクマリン系色素が添加された感光層44を、それぞれ有する。

【0063】第1の光導電膜34は、赤色領域の波長の光を吸収する赤色吸収層であり、第2の光導電膜36は、緑色領域の波長の光を吸収する緑色吸収層であり、第3の光導電膜38は、青色領域の波長の光を吸収する青色吸収層である。なお、第1～第3の光導電膜34、36、38の配列順は特に限定するものではない。

【0064】上記の光導電膜構造32を有する固体撮像装置の固体撮像素子は、図示しない走査回路部の上に光導電膜構造32が設けられる。

【0065】走査回路部は、半導体基板上にMOSトランジスタが各画素単位に形成された構成や、あるいは、撮像素子としてCCDを有する構成を適宜採用することができる。

【0066】例えばMOSトランジスタを用いた固体撮像素子の場合、電極を透過した入射光によって光導電膜の中に電荷が発生し、電極に電圧を印加することにより電極と電極との間に生じる電界によって電荷が光導電膜の中を電極まで走行し、さらにMOSトランジスタの電荷蓄積部まで移動し、電荷蓄積部に電荷が蓄積される。電荷蓄積部に蓄積された電荷は、MOSトランジスタのスイッチングにより電荷読出し部に移動し、さらに電気信号として出力される（図示せず。）。これにより、フルカラーの画像信号が、図示しない信号処理部を含む固体撮像装置に入力される。

【0067】本実施の形態の第4の例に係る固体撮像装置は、光導電膜が単板構造であり、また、分光プリズムを設ける必要がないため、光導電膜を備えた固体撮像装置は、小型軽量の装置でフルカラー画像を得ることができる。

【0068】ここで、本実施の形態の第4の例に係る光導電膜構造32および固体撮像装置の変形例について、図5を参照して説明する。

【0069】変形例の固体撮像装置は、基本的な構成は本実施の形態の第4の例の固体撮像装置と同様であるが、光導電膜構造46を構成する3つの光導電膜34、36、38が、絶縁層50を介して光入射方向に対して垂直に基板12の上に配列され、一体化された構造であ

9

る点で、本実施の形態の第4の例に係る固体撮像装置と相違する。ここで、絶縁層50は、ガラス、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルフォン、ポリプロピレン等の透明材料を用いて形成する。なお、少なくとも各電極層14、22は透明材料あるいは半透明材料で形成されている。また、光導電膜34、36、38の配列順は、特に限定するものではない。

【0070】変形例の固体撮像装置は、本実施の形態の第4の例に係る固体撮像装置と同様の効果を得ることができる。

【0071】なお、本実施の形態の第4の例の固体撮像装置およびその変形例において、光導電膜34、36、38は、そのうちのいずれか1つまたは2つ、あるいは全てを分散構造のものに代えて、積層構造のものを用いてもよい。

【0072】

【実施例】光導電膜について、実施例を挙げて、本発明をさらに説明する。なお、本発明は、以下に説明する実施例に限定されるものではない。

【0073】実施例の光導電膜は、本実施の形態の第1の例に係る光導電膜10と同一の積層構造である。

【0074】実施例の光導電膜は、第1の有機層のドナー性有機材料としてポリメチルフェニルシラン（以下、PMP Sと表記する。）を用い、第2の有機層のアクセプター性有機材料として8-ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体（以下、Al q 3と表記する。）を用いた。

【0075】第1の有機層を形成するに際し、可視域吸収用有機色素として、クマリン6をPMP S 100質量部に対して5.0質量部添加し、クロロホルムに溶解して、PMP Sおよびクマリン6のクロロホルム溶解混合液を調整した。このクロロホルム溶解混合液を、スピコート法により、35mm×25mmのインジウムスズ酸化物（ITO）電極付き石英ガラス基板上に塗布して、厚みが1.0μmの第1の有機層を形成した。

【0076】この第1の有機層の上に、真空蒸着法によりAl q 3を堆積させ、第2の有機層を形成した。このとき、150mgのAl q 3の粉末をクヌーセンセルに充填し、 $4 \times 10^{-5}$  Pa（ $3.0 \times 10^{-7}$  Torr）程度の蒸着圧力で蒸着速度が毎秒1.0～2.0Åになるようにクヌーセンセルの温度を調節して蒸着することにより、厚みが200nmの第2の有機層を得た。

【0077】さらに、第2の有機層の上に厚みが100nmのアルミニウム電極層を形成して、実施例の光導電膜を得た。

【0078】一方、参考例として、実施例の光導電膜の第1の有機層に代えてポリカーボネートの層を形成した以外は実施例と同様に形成して光導電膜を得た。

【0079】実施例および参考例の光導電膜に光を照射したときの電極間の印加電圧と光電流である信号電流との関係、すなわち電圧-電流特性を図7に示す。

(6)

10

【0080】ここで、実施例および参考例の双方に共通の測定条件として、下層のインジウムスズ酸化物電極に正電圧を印加し、石英ガラス基板側から波長460nm（ $50 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ）の光を照射した。

【0081】図7より明らかなように、実施例の光導電膜は、参考例の光導電膜に比べ10倍程度の大きい信号電流が得られた。これは、本発明の基本原理である光誘起分離現象がPMP SとAl q 3との界面で生じたことによるものと考えられる。また、図示しないが、光電流/暗電流比についても、実施例の光導電膜は、参考例の光導電膜に比べ10倍程度の大きい値が得られた。さらにまた、図示しないが、照射した光の波長460nm付近にはPMP SおよびAl q 3に光吸収が生じないことがわかっているため、クマリン6が吸収した波長460nmの光により発生した電荷が光電流に寄与していることがわかった。

【0082】

【発明の効果】本発明に係る光導電膜によれば、1対の電極層間に感光層を有し、感光層はドナー性有機材料の層およびアクセプター性有機材料の層の積層構造または分散構造であるため、感度が高く、特に固体撮像装置用に好適な光導電膜を得ることができる。

【0083】また、本発明に係る光導電膜によれば、有機色素をさらに添加するため、特定波長の光のみを吸収して光電流の発生する波長域が制御された、言い換えれば波長選択性を有する光導電膜を得ることができる。

【0084】また、本発明に係る固体撮像装置によれば、上記の光導電膜を有するため、上記本発明の光導電膜の効果を奏するとともに、特に分光プリズムを設ける必要のない固体撮像素子を得ることができ、固体撮像素子を備えた固体撮像装置の小型軽量化を図ることができる。

【0085】また、本発明に係る固体撮像装置によれば、上記の光導電膜を複数有し、各光導電膜に異なる吸収波長を持つ異なる種類の有機色素をさらに添加し、各光導電膜が一体化された単板構造を有するため、フルカラーの固体撮像装置の小型軽量化を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本実施の形態の第1の例に係る光導電膜の概略構成を示す図である。

【図2】本実施の形態の第2の例に係る光導電膜の概略構成を示す図である。

【図3】本実施の形態の第3の例に係る光導電膜の概略構成を示す図である。

【図4】本実施の形態の第4の例に係る固体撮像装置の光導電膜構造の概略構成を示す図である。

【図5】本実施の形態の第4の例に係る固体撮像装置の変形例を示す図である。

【図6】実施例と参考例の光導電膜の電圧-電流特性を示すグラフ図である。

(7)

11

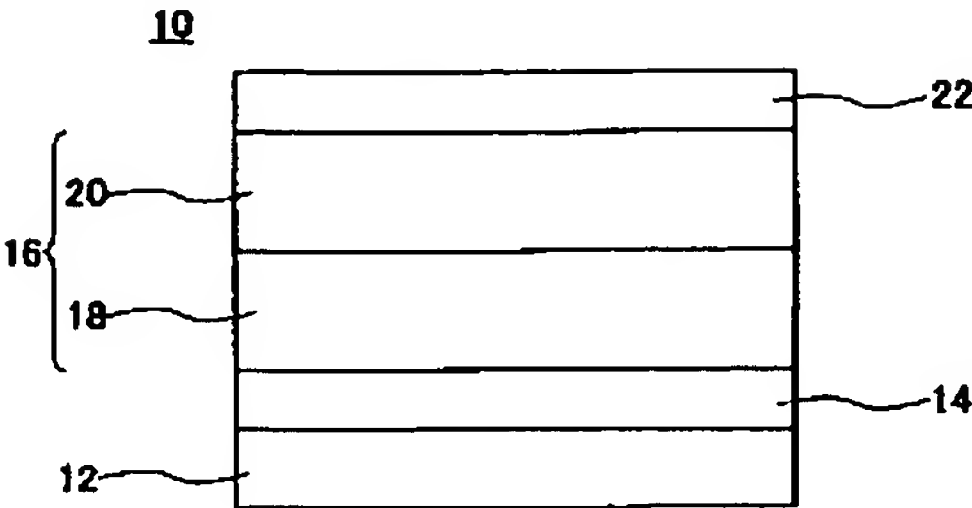
12

【符号の説明】

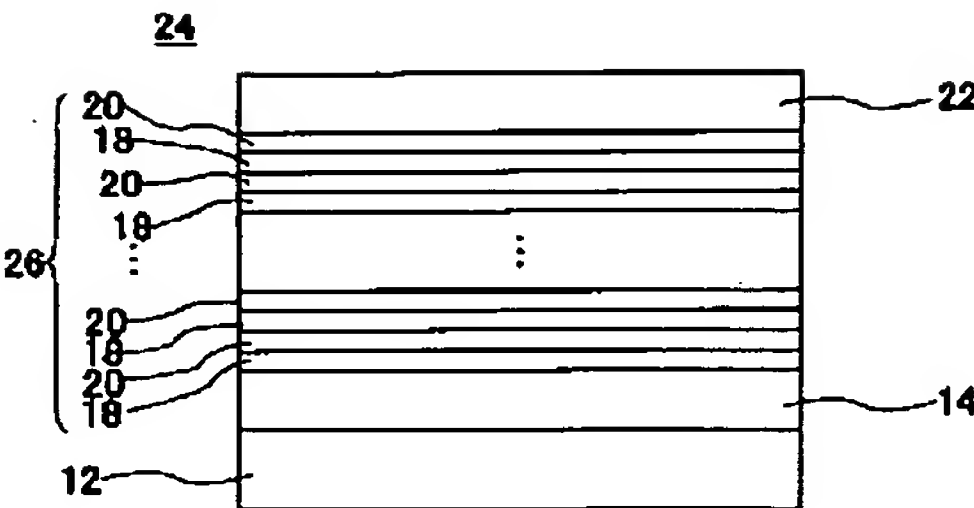
- 10、24、28、34、36、38 光導電膜  
12 基板  
14、22 電極層  
16、26、30 感光層

- 18 第1の有機層  
20 第2の有機層  
32 光導電膜構造  
50 絶縁層

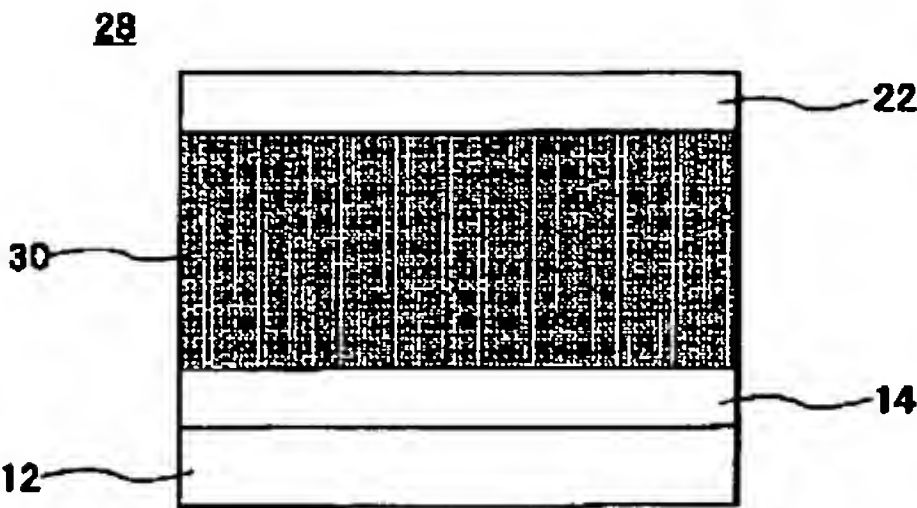
【図1】



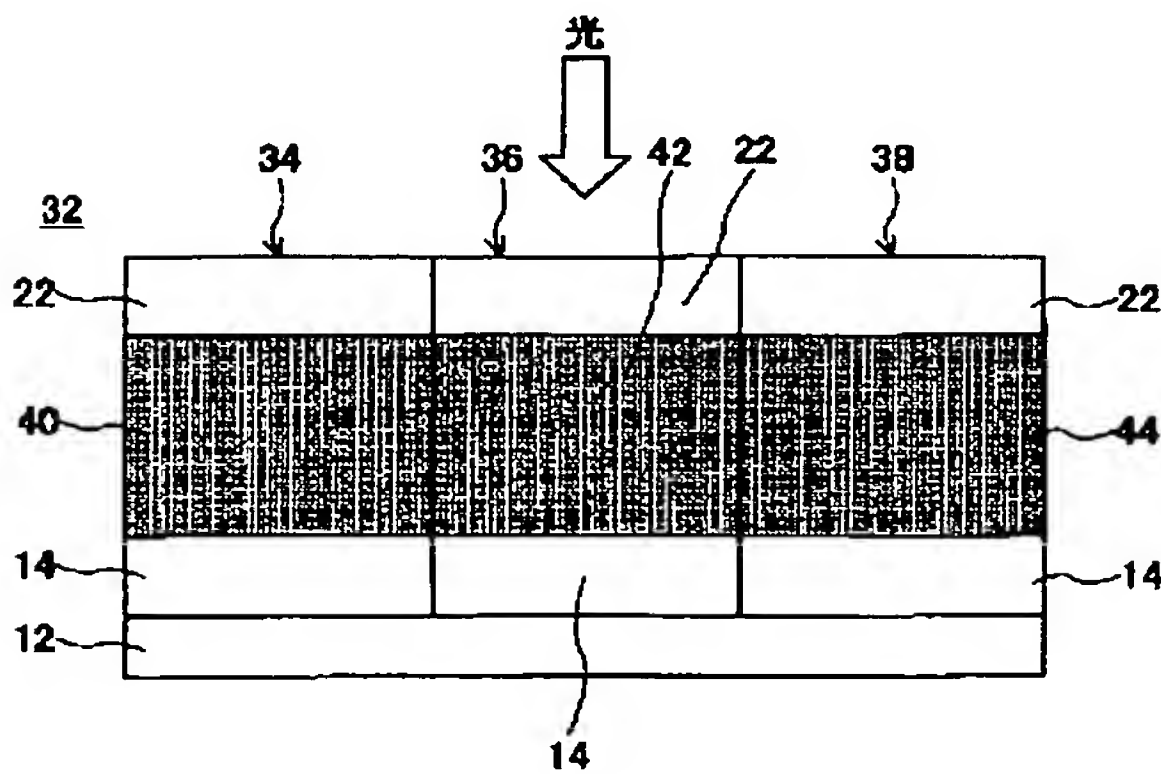
【図2】



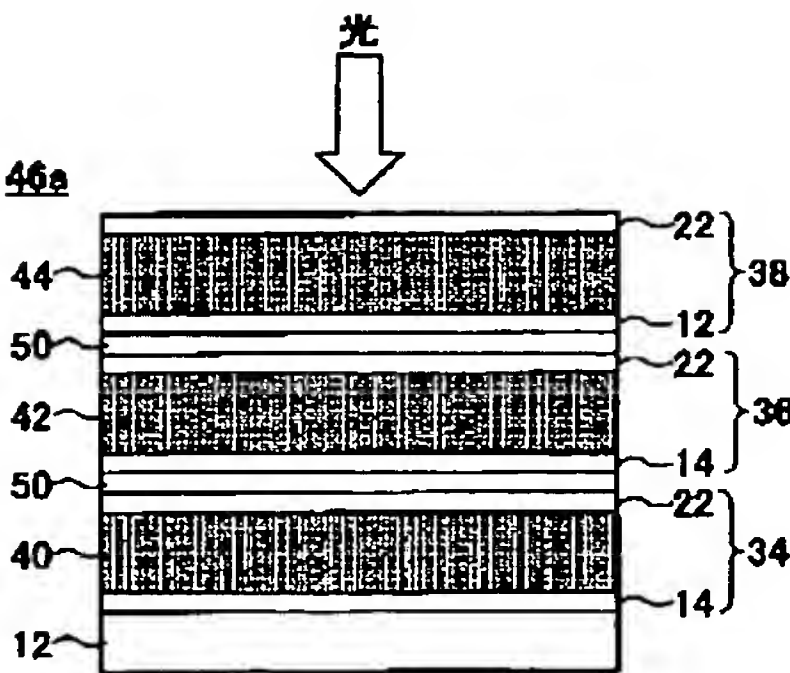
【図3】



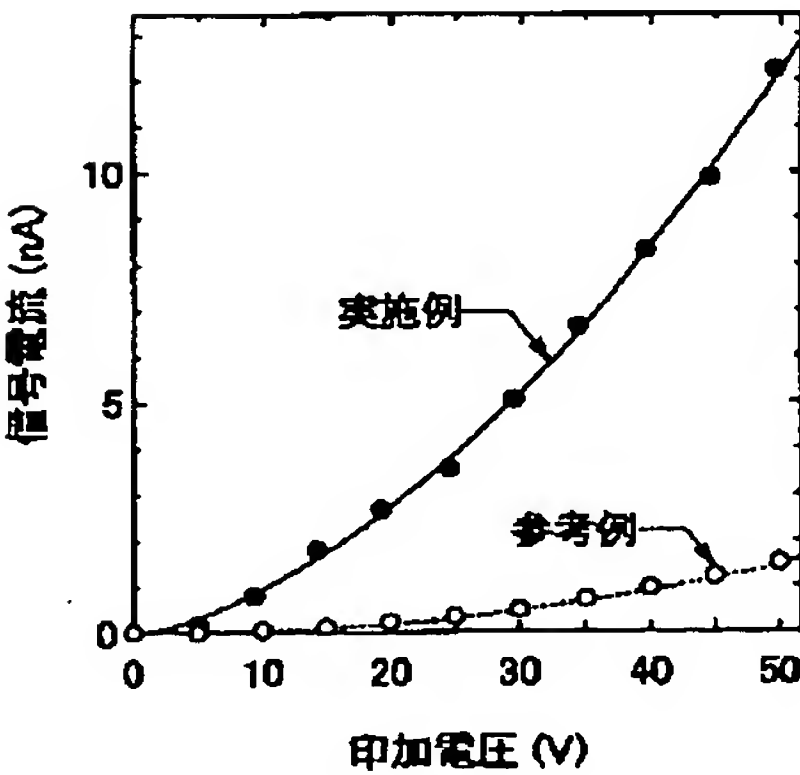
【図4】



【図5】



【図6】





(8)

フロントページの続き

Fターム(参考) 4M118 AA01 AB01 BA05 CA03 CA15  
CA19 CB05 FB09 FB25  
5F088 AB12 AB13 BB03 CB05